

- [5] *M. L. Mihailović & Ž. Čeković*, *Synthesis* 1970, 209.
 [6] *M. L. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović & S. Djokić-Mazinjanin*, *Helv.* 56, 3058 (1973).
 [7] *S. Moon & J. M. Lodge*, *J. org. Chemistry* 29, 3453 (1964).
 [8] *R. M. Moriarty & K. Kapadia*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1165.
 [9] *R. E. Partch, T. Jecks, J. Maroski*, Organic Division, American Chemical Society, Great Lakes Regional Meeting, Chicago 1966.
 [10] *S. Moon & L. Haynes*, *J. org. Chemistry* 31, 3067 (1966).
 [11] *R. Kuhn & M. Hoffer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 67, 357 (1934).
 [12] *M. Mousseron-Canet, J. C. Mani & J. L. Olivé*, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. C* 262, 1725 (1966).
 [13] *E. Hunt & B. Lythgoe*, *J. chem. Soc. chem. Commun.* 1972, 757.
 [14] *J. Alkonyi*, *Chem. Ber.* 96, 1873 (1963).
 [15] *C. L. Stevens & A. J. Weinheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4072 (1958).
 [16] *B. Willhalm, U. Steiner & H. Schinz*, *Helv.* 41, 1359 (1958).
 [17] *H. B. Henbest & G. Woods*, *J. chem. Soc.* 1952, 1150.
 [18] *E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. Kováts*, *Helv.* 53, 541 (1970).
 [19] *K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller & G. Ohloff*, *Helv.* 56, 310 (1973).
 [20] *H. Sobotka & J. D. Chanley*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 4136 (1949).
 [21] *K. Nakanishi*, in «Infrared Absorption Spectroscopy», S. 24, *Holden-Day, Inc.*, San Francisco 1962.
 [22] *B. R. v. Wartburg & H. R. Wolf*, *Helv.* 57, 916 (1974).
 [23] *P. de Tribolet*, Dissertation Nr. 2427, ETH Zürich 1955.
 [24] *M. Mousseron-Canet, M. Mousseron & P. Legendre*, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 50.
 [25] *M. Mousseron-Canet & J. C. Mani*, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 3285.
 [26] *V. Ramamurthy, Y. Butt, C. Yang, P. Yang & R. S. H. Liu*, *J. org. Chemistry* 38, 1247 (1973).
 [27] *R. Crigee*, in «Neuere Methoden der präp. org. Chemie», Berlin, Verlag Chemie, 1943, S. 21ff.
 [28] *G. Uhde & G. Ohloff*, *Helv.* 55, 2621 (1972).
 [29] *G. Ohloff, V. Rautenstrauch & K. H. Schulte-Elte*, *Helv.* 56, 1503 (1973).
 [30] *M. P. Zink, J. Ehrenfreund & H. R. Wolf*, *Helv.* 57, 1116 (1974).
 [31] *J. M. Surzur & M. P. Bertrand*, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 1862.
 [32] *R. M. Moriarty*, s. [3], S. 183ff.
 [33] *R. Ratcliffe & R. Rodehorst*, *J. org. Chemistry* 35, 4000 (1970).
 [34] *E. P. Kohler & N. K. Richtmyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 2038 (1930).
 [35] *O. Achmatowicz, P. Bukowski, B. Szechner, Z. Zwierzchowska & A. Zamojski*, *Tetrahedron* 27, 1973 (1971).
 [36] *M. M. Galbraith & D. H. S. Horn*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 113.
 [37] *C. Kruk, T. J. de Boer, H. G. Haring, R. Ter Heide & H. Boelens*, *Recueil* 87, 841 (1968).
 [38] IUPAC, *Nomenclature of Org. Chemistry* (1957), London, *Butterworth* 1958.

122. Oxydation ausgewählter δ, ε - und ε, ξ -ungesättigter Alkohole mit Blei(IV)-acetat¹⁾

von **Markus Peter Zink, Josef Ehrenfreund** und **Hans Richard Wolf**

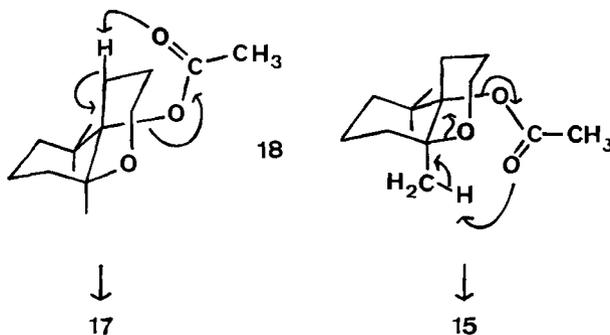
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(2. IV. 74)

Summary. The lead tetraacetate (LTA) oxidation of dihydro- γ -jonol (**2**) gives the new bicyclic ether **4** in high yield. On the other hand, LTA oxidation of the alcohols **8**, **14**, **20**, results in the formation of complex mixtures of oxidation products, from which the spiro compounds **10**, **16**, **22**, the bicyclic ethers **11**, **12**, **17**, **18**, **23**, and the carbonyl compounds **13**, **19** have been isolated.

¹⁾ 12. Mitt. in der Reihe «Oxydationen einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat», 11. Mitt.: [1].

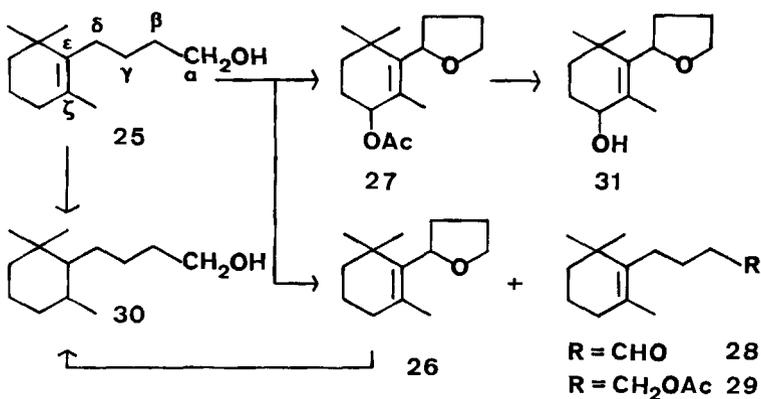
Schema 3



wogegen man bei der Bildung von **17** den bekannten [14] Sechsringsmechanismus antrifft.

Mit der Darstellung der Theaspirane war das synthetische Ziel dieser Arbeit erreicht. Aus theoretischem Interesse lag es im Hinblick auf das Reaktionsverhalten von Dihydro- γ -jonol (**2**) nahe, den strukturell verwandten, doppelbindungs-isomeren, ebenfalls ϵ, ζ -ungesättigten primären Alkohol **25** zu oxydieren. Bei völligem Umsatz lieferte **25** ein Produktgemisch, aus dem die Tetrahydrofuran-derivate **26** (66%) und **27** (2%), das Acetat **29** (19%), der Aldehyd **28** (2%), sowie ein Gemisch nicht identifizierter Produkte (11%) isoliert wurden. Das Tetrahydrofuran-derivat **26** konnte durch katalytische Hydrierung (10proz. Pd/C) über den Alkohol **30** mit dem Edukt **25** in Beziehung gebracht werden. Die Struktur des Acetats **27** stützt sich unter anderem auf den Befund, dass im Kernresonanzspektrum für das zur Acetatgruppe geminale Proton ein Tripletsignal beobachtet wird. Das Acetat **27** wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 in **31** übergeführt. Orientierende Oxydationsversuche mit **31** zeigten, dass hier ein Allylalkohol vorlag.

Schema 4



Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner sei Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich SA, Genf, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien bestens gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [1] [15]. Bei der Gas-Chromatographie wurden die folgenden Säulenfüllungen verwendet: I) Chromosorb G (80–100) AW-DMCS mit 6,57% Fluoro-Silicone QF-1 (FS 1265); II) Chromosorb W (60–80) AW-DMCS mit 11% Fluoro-Silicone QF-1 (FS 1265); III) Chromosorb G (80–100) AW-DMCS mit 5% Silicone Gum Rubber SE-30 (Methyl); die angegebenen Retentionszeiten (Rt) stellen Richtwerte dar. Bzgl. der Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen vgl. [1].

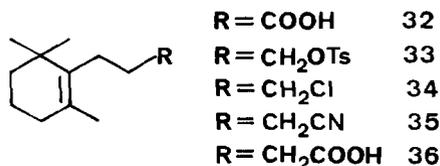
1. Synthesen

a) *4-(6',6'-Dimethyl-2'-methyliden-cyclohex-1'-yl)-butan-2-ol* (**2**). – 1,197 g (31 mmol) LiAlH_4 wurden in 500 ml abs. Äther vorgelegt und mit der Lösung von 5,528 g (28,2 mmol) Dihydro- β -jonon (**3**) [16] in 20 ml abs. Äther versetzt. Das Reaktionsgut wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und in ges. wässriger *Seignettesalzlösung* aufgenommen. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 5,382 g (97%) Alkohol **2** (farbloses Öl vom Sdp. $85^\circ/0,01$ Torr). – MS.: $m/e = 196$ (17, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$), 181 (10), 178 (5), 163 (35), 138 (18), 136 (23), 135 (21), 125 (23), 123 (45), 122 (28), 121 (25), 109 (87), 107 (34), 95 (45), 93 (50), 82 (35), 81 (48), 71 (38), 69 (100), 67 (38), 55 (50), 45 (30), 43 (64), 41 (62). – IR.: 3625 m, 3360 m (br.), 3070 s, 2970 s, 2930 s, 2870 s, 2850 s (Schulter), 1649 m, 1480 m (Schulter), 1465 m (Schulter), 1452 m, 1389 m, 1379 m, 1369 m, 1345 w, 1325 w, 1290 w, 1250 w, 1231 w, 1211 w, 1190 w, 1162 w, 1125 m, 1090 m, 1080 m, 1055 m, 1045 m, 1021 w, 990 w, 975 m, 952 m, 930 m, 895 s, 875 w, 860 w, 840 w. – NMR. (CDCl_3): 0,89/s, $\text{C}(6')\text{-CH}_3$; 0,96/s, $\text{C}(6')\text{-CH}_3$; 1,21/d, $\text{C}(1)\text{-H}_2$, $J = 6$; 1,1–2,3/m, $\text{C}(3)\text{-H}_2 + \text{C}(4)\text{-H}_2 + \text{C}(1')\text{-H} + \text{C}(3')\text{-H}_2 + \text{C}(4')\text{-H}_2 + \text{C}(5')\text{-H}_2$; 2,05/br. s, wird bei Zugabe von D_2O gelöst, $\text{C}(2)\text{-OH}$; 3,40–4,00/m, $\text{C}(2)\text{-H}$; 4,53–4,64/m, $\text{C}(2')\text{-CH}$, $w_{1/2} = 5$; 4,74–4,86/m, $\text{C}(2')\text{-CH}$, $w_{1/2} = 5$.

b) *4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan-2-ol* (**8**). – 6,40 g (33 mmol) Dihydro- β -jonon (**13**) [9] wurden in 15 ml abs. Äther gelöst, und die Lösung zur Vorlage von 4,1 g (108 mmol) LiAlH_4 in 150 ml abs. Äther getropft. Man kochte das Reaktionsgut 2 Std. unter Rückfluss, hydrolysierte mit ges. wässriger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und arbeitete auf. Das Rohprodukt ergab bei der Destillation (Sdp.: $80^\circ/0,09$ Torr) 5,56 g (86%) Alkohol **8**. – MS.: $m/e = 196$ (32, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$), 181 (8), 163 (51), 138 (19), 123 (100), 122 (22), 121 (25), 109 (20), 107 (34), 95 (47), 93 (51), 82 (43), 81 (50), 69 (37), 67 (20), 55 (30), 45 (23), 43 (33), 41 (41). – IR. (CHCl_3): 3610 m, 3450 w (br.), 2960 s, 2930 s, 2865 s, 1455 m, 1380 m, 1362 m, 1240 m, 1138 m, 1120 m, 1065 m, 1025 w, 975 w, 948 w. – NMR. (CDCl_3): 1,0/s, $\text{C}(6')\text{-(CH}_3)_2$; 1,21/d, $\text{C}(1)\text{-H}_2$, $J = 6$; 1,5/s, wird bei Zugabe von D_2O gelöst, $\text{C}(2)\text{-OH}$; 1,1–2,4/m, $\text{C}(3)\text{-H}_2 + \text{C}(4)\text{-H}_2 + \text{C}(3')\text{-H}_2 + \text{C}(4')\text{-H}_2 + \text{C}(5')\text{-H}_2$; 1,6/s, $\text{C}(2')\text{-CH}_3$; 3,4–4,0/m, $\text{C}(2)\text{-H}$. – UV. (Pentan): oberhalb 225 leer.

c) *3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanol* (**14**) und *Derivate* (s. Schema 5). – *3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propionsäure* (**32**). Bei der Darstellung von **32** ging man analog zu den Verfahren von King [19] und Arnold [20] vor. In eine Lösung von 96 g (378 mmol) Jod in 130 ml abs. Pyridin wurden 66,7 g (344 mmol) Dihydro- β -jonon (**13**) eingetragen. Das

Schema 5



Reaktionsgemisch wurde 1 Std. bei 100° gerührt und hierauf im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Man versetzte den Rückstand mit der Lösung von 90,8 g (2,27 mol) NaOH in 1,1 l Wasser und rührte das Reaktionsgut bei 100° über Nacht. Nach dem Abkühlen auf 0° säuerte man die Lösung mit rauchender Salzsäure an (pH = 5). Die wässrige Lösung wurde 10mal mit je 200 ml Äther extrahiert, die organische Phase auf 500 ml eingengt und hierauf 5mal mit je 100 ml wässriger 2N Na_2CO_3 -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit rauchender Salzsäure versetzt (pH = 1) und 5mal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wusch man mit

20proz. wässriger Natriumthiosulfatlösung und arbeitete auf. Man erhielt 35,5 g der Säure **32** (Ausbeute: 52%). Farblose Kristalle, Smp. 57–58°; Sdp. 118°/0,3 Torr.

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,12 H 10,17%

MS.: $m/e = 196$ (32, $M^+ / C_{12}H_{20}O_2$), 181 (100), 163 (34), 140 (37), 135 (12), 123 (44), 121 (98), 119 (20), 107 (17), 105 (12), 95 (20), 93 (29), 91 (17), 81 (27), 79 (20), 67 (15), 55 (20), 41 (29). – IR.: 3530 w, 3460–2200 s, 3090 m (Schulter), 3030 m (Schulter), 2960 s, 2930 s, 2905 s (Schulter), 2860 s, 2830 s, 2680 m, 2600 m (Schulter), 2550 m (Schulter), 1705 s, 1470 s, 1455 m, 1440 m, 1430 m, 1410 s, 1382 w, 1375 w, 1360 m, 1335 w, 1305 m (Schulter), 1290 s, 1275 m (Schulter), 1265 m (Schulter), 1210 s, 1205 m (Schulter), 1174 w, 1145 w, 1115 w, 1055 m, 1039 w, 985 w (Schulter), 965 m (Schulter), 933 s, 923 s (Schulter), 885 w, 860 w. – NMR.: 1,04/s, $C(6')-(CH_3)_2$; 1,65/s, $C(2')-CH_3$; 1,2–2,5/br m, $C(2)-H_2 + C(3)-H_2 + C(3')-H_2 + C(4')-H_2 + C(5')-H_2$; 12,10/br s, $C(1)-OOH$. – UV. (Äthanol): oberhalb 230 leer.

3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanol (**14**). Eine Lösung von 9,31 g (47,5 mmol) der Säure **32** in 20 ml abs. Äther wurde langsam zu 2 g (52,7 mmol) $LiAlH_4$ in 200 ml abs. Äther getropft. Das Reaktionsgut wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und hierauf mit ges. wässriger Ammoniumsulfatlösung versetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 7,52 g des farblosen öligen Alkohols **14** (Ausbeute: 87%); Sdp.: 74°/0,06 Torr.

$C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,06 H 12,16% Gef. C 79,01 H 12,11%

MS.: $m/e = 182$ (35, $M^+ / C_{12}H_{22}O$), 167 (37), 149 (49), 123 (100), 121 (14), 107 (33), 95 (38), 93 (46), 91 (21), 82 (17), 81 (58), 79 (25), 71 (25), 69 (30), 67 (30), 55 (30), 41 (38). – IR.: 3640 m, 3560–3100 m, 2960 s (Schulter), 2930 s, 2905 s (Schulter), 2861 s, 2850 s (Schulter), 2828 m, 1475 s (Schulter), 1470 s, 1453 m, 1435 m, 1380 m, 1375 m (Schulter), 1360 m, 1335 w, 1270 w, 1200 w, 1171 w, 1115 w, 1055 s, 1039 s (Schulter), 995 m, 970 m, 912 m. – NMR.: 1,03/s, $C(6')-(CH_3)_2$; 1,62/s, $C(2')-CH_3$; 1,3–2,2/br m, $C(2)-H_2 + C(3)-H_2 + C(3')-H_2 + C(4')-H_2 + C(5')-H_2$; 2,56/br s, $C(1)-OH$, wird bei Zugabe von D_2O gelöscht; 3,58/t, $C(1)-H_2$, $J = 7$. – UV. (Pentan): oberhalb 215 leer.

Tosylierung von 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanol (**14**). Zur Vorlage von 7,5 g (41 mmol) Alkohol **14** in 120 ml abs. Pyridin wurde innerhalb 30 Min. die Lösung von 15,95 g (84 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid in 200 ml abs. Benzol getropft. Man rührte das Reaktionsgut 43 Std. lang bei Raumtemp., wobei sich in der Lösung bereits schon nach 2 Std. ein feiner kristalliner Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eis gegossen und hierauf mehrfach mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wusch man mehrmals mit 2N wässriger Salzsäure, dann mit ges. wässriger NaCl-Lösung und arbeitete schliesslich die organische Phase wie üblich auf. Aus dem öligen Rohprodukt wurden Reste von Pyridin im Wasserstrahlvakuum durch azeotrope Destillation (mit Benzol) entfernt, und der Rückstand über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 2:1) chromatographiert. Als Fraktionen erhielt man hierbei 2,7 g **34** und 5,45 g Tosylat **33**. Bezogen auf die zu erwartende theoretische Menge an Tosylat betrug die Ausbeute an **33** 39%.

3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propyl-*p*-toluolsulfonat (**33**). – MS.: $m/e = 336$ (5, $M^+ / C_{19}H_{28}O_3S$), 321 (6), 185 (5), 164 (10), 155 (8), 150 (11), 149 (97), 147 (10), 137 (11), 136 (35), 124 (17), 123 (50), 122 (11), 121 (60), 119 (10), 109 (20), 108 (60), 107 (57), 105 (20), 95 (40), 93 (75), 91 (88), 81 (50), 79 (48), 78 (20), 77 (30), 69 (33), 67 (25), 65 (23), 57 (11), 55 (60), 43 (55), 41 (100). – IR.: 3070 w, 3040 w, 2970 s, 2938 s, 2878 s, 2840 m, 1915 w, 1805 w, 1601 m, 1498 w, 1475 m, 1460 m, 1385 s, 1375 s, 1355 s (Schulter), 1310 m, 1295 w, 1245 w, 1212 m, 1192 s, 1180 s, 1122 m, 1102 s, 1075 w, 1035 w, 1025 m, 995 m, 975 s, 931 s, 895 w, 885 w, 865 w, 710 w, 692 m, 669 s. – NMR.: 0,94/s, $C(6')-(CH_3)_2$; 1,54/s, $C(2')-CH_3$; 1,26–2,1/m, $C(2)-H_2 + C(3)-H_2 + C(3')-H_2 + C(4')-H_2 + C(5')-H_2$; 2,46/s, CH_3 -Signal der Tosylgruppe; 3,82–4,06/m mit Triplettstruktur ($J = 5$), $C(1)-H_2$; 7,16–7,36/m mit Dublettstruktur ($J = 8$), zwei aromatische Protonen; 7,58–7,82/m mit Dublettstruktur ($J = 8$), zwei aromatische Protonen.

3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propylchlorid (**34**). Farbloses Öl vom Sdp. 78°/0,21 Torr. GC.: Säule II, Rt = 9,2 Min., T = 150°.

$C_{12}H_{21}Cl$ Ber. C 71,79 H 10,54 Cl 17,66% Gef. C 71,62 H 10,47 Cl 17,47%

MS.: $m/e = 202$ (9), 200 (18, $M^+ / C_{12}H_{21}Cl$), 187 (33), 185 (100), 123 (36), 107 (9), 95 (18), 93 (8), 91 (10), 81 (20), 69 (10), 55 (10), 41 (16). – IR.: 2970 s, 2945 s, 2920 s (Schulter), 2880 s,

2860 s (Schulter), 2844 s, 1480 s, 1462 s, 1449 s, 1439 s, 1390 m, 1382 m, 1368 s, 1345 w, 1315 m, 1302 m, 1290 m, 1281 m, 1235 w, 1210 w, 1182 w, 1148 w, 1135 w, 1122 w, 1075 m, 1050 m, 995 w, 982 w, 968 m, 896 w, 876 w, 718 w, 700 w, 660 m. – NMR.: 1,02/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,28–1,68 und 1,68–2,30/m, C(2)-H₂ + C(3)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,62/s, C(2')-CH₃; 3,34–3,58/m mit ausgeprägter Tripletstruktur (*J* = 6), C(1)-H₂. – UV. (Pentan): leer.

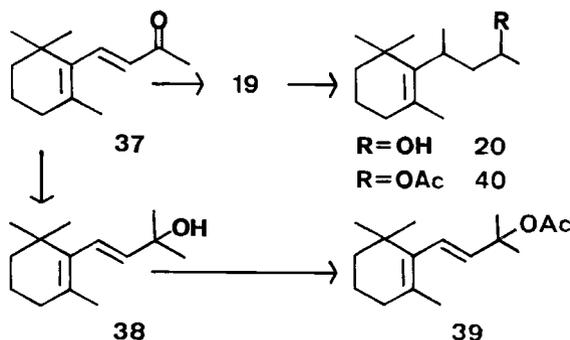
3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propylcyanid (**35**). 171 mg (0,51 mmol) Tosylat **33** wurden in 5 ml abs. Dimethylsulfoxid gelöst und mit 50 mg (0,77 mmol) Kaliumcyanid versetzt. Man erwärmte das Reaktionsgut unter starkem Rühren 5 Std. auf 90°, liess abkühlen und trug 50 ml einer ges. wässrigen Ammoniumchloridlösung ein. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Äther extrahiert, und die Extrakte mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem üblichen Aufarbeiten der vereinigten organischen Phasen wurden 104 mg eines öligen Rohproduktes erhalten. Nach der Destillation im Kugelrohr bei 95°/0,3 Torr fielen 86 mg reines **35** an (Ausbeute: 88%).

C₁₃H₂₁N Ber. C 81,61 H 11,06 N 7,32% Gef. C 81,56 H 10,99 N 7,21%

MS.: *m/e* = 191 (30, M⁺/C₁₃H₂₁N), 176 (60), 160 (20), 159 (100), 148 (58), 135 (12), 134 (60), 133 (10), 131 (11), 123 (40), 120 (10), 119 (10), 107 (20), 105 (15), 95 (20), 93 (30), 91 (40), 81 (40), 79 (38), 77 (35), 69 (12), 67 (33), 65 (20), 57 (32), 55 (25), 41 (65). – IR.: 2970 s, 2940 s, 2920 s (Schulter), 2880 s, 2860 m (Schulter), 2840 m, 2260 m, 2160 w, 1480 m, 1460 m, 1450 m, 1430 m, 1387 m, 1380 m, 1365 m, 1330 w, 1285 w, 1270 w, 1205 w, 1180 w, 1158 w, 1125 w, 1080 w, 1048 w, 975 w. – NMR.: 1,02/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,63/s, C(2')-CH₃; 1,24–2,02 und 2,02–2,40/m, C(1)-H₂ + C(2)-H₂ + C(3)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂. – UV. (Pentan): leer.

d) 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-ol (**20**). – Unter Stickstoffatmosphäre setzte man 1,45 g (59 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml abs. Äther völlig mit 9 g (63 mmol) Methyljodid um, kühlte die klare Lösung auf –15° ab und trug 200 mg CuJ [17] in einer Portion ein. Unter starkem Rühren wurde die Lösung von 7,6 g (40 mmol) β-Jonon (**37**) [18] in 10 ml abs. Äther zugetropft. Nach 45 Min. Rühren entfernte man die Aussenkühlung und liess das Reak-

Schema 6



tionsgut auf Raumtemp. erwärmen. Nach der Hydrolyse mit ges. wässriger (NH₄)₂SO₄-Lösung wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphasen mit ges. wässriger Natriumthiosulfatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt ergab bei der Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Äther/Hexan 1:1) 2,13 g Keton **19** (26% d. Th.) und 4,72 g Alkohol **38** (57% d. Th.). 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-on (**19**). Farbloses Öl vom Sdp. 80°/0,03 Torr (Kugelrohrdest.).

C₁₄H₂₄O Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,61 H 11,67%

MS.: *m/e* = 208 (6, M⁺/C₁₄H₂₄O), 193 (8), 190 (11), 175 (21), 151 (10), 150 (41), 135 (68), 123 (40), 121 (13), 119 (11), 109 (30), 107 (29), 95 (23), 93 (20), 91 (15), 85 (10), 81 (30), 79 (18), 77 (12), 69 (20), 67 (19), 55 (21), 53 (10), 43 (100), 41 (38). – IR.: 3020 m (Schulter), 2960 s, 2935 s,

2910 s (Schulter), 2870 s, 2860 m (Schulter), 2835 m, 1718 s, 1465 m, 1458 m, 1442 m, 1433 m, 1405 w, 1380 m (Schulter), 1365 m, 1353 m, 1298 m, 1280 w, 1260 m, 1200 w, 1185 w, 1160 m, 1145 w, 1095 w, 1045 w, 1025 w, 1010 w, 975 w, 960 w. - NMR.: 0,97/s, C(6')-CH₃; 1,07/s, C(6')-CH₃; 1,10/d, C(5)-H₃, J = 7; 1,2-1,8 und 1,8-2,0 und 2,2-3,1/m, C(3)-H₂ + C(4)-H + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,67/s, C(2')-CH₃; 2,08/s, C(1)-H₃. - NMR. (C₆D₆): 1,00/s, C(6')-CH₃; 1,05/s, C(6')-CH₃; 1,19/d, C(5)-H₃, J = 7; 1,3-2,05 und 2,12-2,8/m, C(3)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,58/s, C(2')-CH₃; 1,74/s, C(1)-H₃; 2,92-3,28/m, stark strukturiert, C(4)-H. - UV. (Pentan): 285 (41).

2-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-trans-but-3-en-2-ol (38). Farbloses Öl, destilliert unter Zersetzung zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen. - MS.: *m/e* = 190 (31, M⁺ - 18), 175 (9, M⁺ - 33), 135 (11), 134 (84), 120 (16), 119 (100), 109 (10), 107 (23), 105 (31), 93 (16), 92 (19), 91 (35), 79 (16), 77 (21), 69 (12), 55 (27), 53 (12), 43 (10), 41 (43). - IR.: 3620 m, 3480 w (br.), 3030 m, 2970 s, 2925 s, 2870 s, 1660 w (br.), 1472 m, 1455 s, 1438 m, 1385 m, 1379 m (Schulter), 1365 s, 1345 w, 1330 w, 1315 w, 1305 w, 1265 w, 1238 w, 1195 w, 1187 w, 1165 m, 1140 m, 1110 m, 1080 w, 1040 w, 1010 w, 985 m, 970 s, 955 m, 945 w, 920 m, 900 w, 885 w. - NMR.: 0,82/s, C(6')-CH₃; 0,89/s, C(6')-CH₃; 1,27/s, C(1)-H₃ + C(2)-CH₃; 1,2-2,14/m, C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,52-1,61/m, C(2')-CH₃, *w*_{1/2} = 4; 1,46/s, wird bei Zugabe von D₂O gelöst, C(2)-OH; 5,18-5,65/m, C(3)-H + C(4)-H.

2-Acetoxy-2-methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-trans-but-3-en (39). 500 mg (2,4 mmol) Alkohol **38** wurden in 1 ml Essigsäureanhydrid gegeben und mit 1 ml Triäthylamin sowie mit ca. 30 mg Dimethylaminopyridin versetzt. Das Reaktionsgut wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, und hierauf überschüssiges Ac₂O und Triäthylamin mit Toluol azeotrop abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 2N HCl-Lösung gewaschen, neutralisiert und aufgearbeitet. Als Rohprodukt fielen 550 mg eines Öles an, das bei der Kugelrohrdestillation bei 96°/0,01 Torr neben Polymeren als Rückstand 347 mg (58%) Acetat **39** ergab. - MS.: *m/e* = 250 (6, M⁺/C₁₆H₂₆O₂), 190 (49), 175 (55), 147 (23), 135 (10), 134 (17), 133 (38), 121 (27), 120 (28), 119 (89), 109 (10), 107 (17), 106 (17), 105 (100), 95 (15), 93 (25), 91 (40), 81 (17), 79 (21), 77 (25), 69 (30), 67 (10), 65 (10), 60 (32), 55 (36), 53 (15), 45 (38), 43 (96), 41 (62). - IR.: 2960 s, 2925 s, 2910 s (Schulter), 2862 s, 2825 m, 1740 s, 1670 w, 1465 m, 1381 s, 1365 s, 1245 s, 1180 w, 1135 m (Schulter), 1122 s, 1118 s (Schulter), 1040 w, 1012 m, 985 w, 965 m, 935 w. - NMR.: 0,99/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,3-2,15/m, C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,56/s, C(1)-H₃ + C(2)-CH₃; 1,64/br s, C(2')-CH₃; 1,96/s, C(2)-OCOCH₃; 5,58/d, C(3)-H, J = 16; 5,98/d (br), C(4)-H, J = 16.

4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-ol (20). Zur Vorlage von 1,6 g (42 mmol) LiAlH₄ in 80 ml abs. Äther wurde die Lösung von 4,2 g (20 mmol) Keton **19** in 10 ml abs. Äther zugegeben, und das Reaktionsgut 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von wässriger (NH₄)₂SO₄-Lösung arbeitete man auf und erhielt als Rohprodukt ein farbloses Öl, das bei 85°/0,1 Torr im Kugelrohr destillierte und 3,5 g (83%) Alkohol **20** ergab. - MS.: *m/e* = 210 (7, M⁺/C₁₄H₂₆O), 177 (12), 152 (26), 151 (13), 137 (83), 135 (20), 123 (84), 121 (22), 109 (51), 107 (32), 105 (14), 109 (30), 95 (68), 93 (27), 91 (25), 85 (24), 83 (15), 82 (36), 81 (60), 79 (26), 77 (21), 69 (52), 67 (31), 65 (11), 57 (17), 55 (54), 53 (24), 45 (60), 43 (74), 41 (100). - IR.: 3640 m, 3540 w (br.), 2980 s, 2945 s, 2922 s (Schulter), 2885 s, 2870 m (Schulter), 2850 m, 1470 m (Schulter), 1462 m, 1438 w, 1382 m, 1368 m, 1268 w, 1208 w, 1180 w, 1130 w, 1090 w, 1060 w, 1030 w, 980 w, 955 w, 902 w, 880 w, 848 w, 698 w. - NMR.: 1,06/s, C(6')-CH₃; 1,08/s, C(6')-CH₃; 1,13/d, C(1)-H₃, J = 7; 1,20/d, C(5)-H₃, J = 7; 1,20-2,10/m, C(3)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,88/s, C(2)-OH, wird bei Zugabe von D₂O gelöst; 1,70/s, C(2')-CH₃; 2,20-2,78/m, C(4)-H; 3,56-3,96/m, C(2)-H; strahlt man bei 3,75 ein, so wird das *d* bei 1,13 in ein *s* übergeführt; das *d* bei 1,2 bleibt unverändert. - UV. (Pentan): Endabsorption bis 225.

2-Acetoxy-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan (40). Die Lösung von 212 mg (1 mmol) Alkohol **19** in 5 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 5 ml Pyridin verdünnt, über Nacht bei Zimmer-temp. gerührt und hierauf durch azeotrope Destillation mit Benzol im Wasserstrahlvakuum eingengt. Als Rohprodukt fiel ein braunes Öl an, das im Kugelrohr bei 105-110°/0,1 Torr destilliert wurde und 241 mg farbloses Acetat **40** ergab (Ausbeute: 95%).

C₁₆H₂₈O₂ Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,22 H 11,13%

MS.: *m/e* = 252 (5, M⁺/C₁₆H₂₈O₂), 192 (8), 177 (36), 151 (17), 150 (75), 137 (11), 136 (12), 135 (52), 123 (52), 122 (12), 121 (39), 119 (9), 109 (21), 107 (39), 105 (13), 95 (31), 93 (21), 91 (16),

83 (10), 81 (26), 79 (15), 77 (11), 69 (35), 67 (16), 55 (28), 53 (11), 43 (100), 41 (48). – IR.: 3020 w (Schulter), 2980 s, 2940 s, 2920 s (Schulter), 2880 s, 2860 m (Schulter), 2840 m, 1740 s, 1475 m (Schulter), 1460 m, 1455 m (Schulter), 1438 m, 1376 s, 1370 m (Schulter), 1355 w (Schulter), 1245 s, 1180 w, 1170 w, 1138 m, 1108 w, 1080 m, 1068 m, 1050 w, 1030 m, 979 w, 960 m, 932 w, 900 w. – NMR.: 1,00/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,13/d, C(5)-H₂, J = 6; 1,20/d, C(1)-H₂, J = 6; 1,64/s, C(2')-CH₃; 1,22-2,0/m, C(3)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 2,0/s, C(2)-OCOCH₃; 2,00-2,50/m, C(4)-H; 4,70-5,02/m, C(2)-H; strahlt man bei 4,85 ein, so wird das d bei 1,2 in ein s übergeführt; die Einstrahlung im Bereich von 2,2-2,3 wandelt das d bei 1,13 in ein s um. – UV. (Pentan): oberhalb 225 leer.

e) 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan-1-ol (**25**) und Derivate. – 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propan-1-carbonsäure (**36**). Die Lösung von 1,59 g (39,8 mmol) NaOH in 230 ml Wasser wurde mit 230 ml Äthanol verdünnt, zur Lösung von 8,86 g (46,4 mmol) **35** in 10 ml Äthanol getropft, und das Reaktionsgut sieben Tage unter Rückfluss gekocht. Die basische Reaktionslösung wurde mit Äther gewaschen, mit konz. HCl versetzt und dann mit NaCl gesättigt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 5,4 g (54%) Säure **36** (Sdp.: 108°/0,08 Torr).

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,11 H 10,47%

MS.: m/e = 210 (33, M⁺/C₁₃H₂₂O₂), 195 (100), 177 (14), 159 (11), 154 (42), 149 (42), 135 (37), 133 (10), 124 (10), 123 (60), 121 (12), 109 (13), 107 (20), 105 (10), 95 (38), 94 (22), 93 (27), 91 (15), 81 (43), 79 (22), 69 (16), 67 (18), 55 (20), 53 (10), 43 (22), 41 (44). – IR.: 3530 w, 3480-2500 s (sehr br.), 2960 s, 2930 s, 2865 s, 2830 m, 2670 m, 1710 s, 1470 m, 1442 m, 1432 m, 1411 m, 1382 m, 1360 m, 1330 m, 1285 m, 1275 m (Schulter), 1242 m, 1205 m, 1175 w, 1145 w, 1118 w, 1072 w, 1040 w, 1000 w, 965 w (Schulter), 935 m (br.). – NMR.: 1,0/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,3-2,14/m, C(2)-H₂ + C(3)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,61/s, C(2')-CH₃; 2,16-2,50/m mit Triplettstruktur (J = 7), C(1)-H₂; 11,35-11,70/br m, COOH.

4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan-1-ol (**25**). Die Lösung von 4 g (19 mmol) Säure **36** in 20 ml abs. Äther wurde zur Vorlage von 1,6 g (40 mmol) LiAlH₄ in 50 ml abs. Äther getropft. Man kochte das Reaktionsgut 2 Std. unter Rückfluss und trug nach dem Abkühlen in das Gemisch vorsichtig 10 ml einer ges. wässrigen Ammoniumsulfatlösung ein. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man ein farbloses Öl, das im Kugelrohr bei 120°/0,06 Torr destillierte und 3,07 g reines **25** ergab (Ausbeute: 85%).

C₁₃H₂₄O Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,41 H 12,32%

MS.: m/e = 196 (40, M⁺/C₁₃H₂₄O), 181 (46), 163 (30), 124 (11), 123 (100), 122 (12), 121 (26), 109 (18), 107 (40), 105 (5), 97 (13), 96 (28), 95 (60), 93 (30), 91 (20), 85 (20), 83 (12), 82 (10), 81 (62), 79 (24), 77 (13), 71 (32), 69 (23), 67 (24), 57 (10), 55 (33), 53 (23), 43 (20), 41 (39). – IR.: 3640 m, 3580-3100 m (br.), 2930 s, 2910 s (Schulter), 2865 s, 2830 m, 1475 m, 1470 m, 1455 m, 1380 m, 1375 m (Schulter), 1360 m, 1285 w, 1200 w, 1175 w, 1128 w, 1115 w, 1060 m, 1021 m, 972 w, 932 w. – NMR.: 1,0/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,2-1,78 und 1,78-2,10/m, C(2)-H₂ + C(3)-H₂ + C(4)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,59/s, C(2')-CH₃; 1,73/s, C(1)-OH, wird bei Zugabe von D₂O gelöscht; 3,44-3,66/m mit stark ausgeprägter Triplettstruktur (J = 8), C(1)-H₂. – UV. (Pentan): Endabsorption bis 225.

1-Acetoxy-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan (**29**). Die Lösung von 200 mg (1 mmol) Alkohol **25** in 5 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 5 ml Pyridin verdünnt, über Nacht bei Raumtemp. gerührt und hierauf die Lösungsmittel durch azeotrope Destillation mit Benzol im Wasserstrahlvakuum entfernt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, wurde im Kugelrohr bei 104°/0,35 Torr destilliert und ergab 193 mg farbloses reines **29** (Ausbeute: 80%).

C₁₅H₂₈O₂ Ber. C 75,58 H 11,00% Gef. C 75,58 H 11,05%

MS.: m/e = 238 (10, M⁺/C₁₅H₂₈O₂), 223 (18), 163 (26), 135 (10), 123 (48), 122 (32), 121 (21), 107 (38), 95 (40), 93 (30), 91 (15), 81 (41), 79 (25), 77 (10), 69 (20), 67 (20), 55 (30), 53 (11), 43 (100), 41 (48). – IR.: 2965 s, 2940 s, 2920 s (Schulter), 2878 s, 2860 m (Schulter), 2840 m, 1742 s, 1472 m, 1458 m, 1435 w, 1385 w, 1368 s, 1242 s, 1180 w, 1135 w, 1125 w, 1105 w, 1062 m, 1042 m, 975 w, 953 w, 895 w. – NMR.: 1,0/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,2-1,75 und 1,75-2,12/m, C(2)-H₂ + C(3)-H₂ + C(4)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,60/s, C(2')-CH₃; 2,0/s, C(1)-OCOCH₃; 3,90-4,1/m mit ausgeprägter Triplettstruktur (J = 7), C(1)-H₂. – UV. (Pentan): Endabsorption bis 235.

2. Oxydationen mit Blei(IV)-acetat⁴⁾, Identifikation und Strukturnachweis der Produkte

a) *Oxydation von Dihydro- γ -jonol (2)*. – 14 g (71,4 mmol) Alkohol **8** wurden während 16 Std. mit 42 g (110,7 mmol) Blei(IV)-acetat zur Reaktion gebracht (Umsatz: 68%). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 1:1) in eine Ätherfraktion, eine Fraktion von Carbonylverbindungen und eine Eduktfraktion aufgetrennt. Die Destillation der Ätherfraktion bei 75°/0,03 Torr ergab 8,55 g Äther **4**; aus dem Gemisch der Carbonylverbindungen konnten 190 mg **3** [16] isoliert werden; die Eduktfraktion lieferte 4,5 g **2**. Abzüglich der Menge an wiedergewonnenem **2** ergibt sich für die Oxydationsprodukte folgende Verteilung: 90% **4**, 2% **3** und 8% Gemisch nicht identifizierter Produkte. *4,8,8-Trimethyl-3-oxabicyclo[5.4.0]undec-1,7-en (4)*. Farbloses Öl vom Sdp. 75°/0,03 Torr.

$C_{13}H_{22}O$ Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 79,95 H 11,25%

MS.: $m/e = 195$ (11), 194 (63, $M^+/C_{13}H_{22}O$), 179 (36), 176 (28), 161 (38), 137 (58), 136 (77), 135 (78), 123 (57), 121 (64), 109 (78), 107 (90), 95 (91), 93 (80), 91 (57), 81 (92), 79 (85), 69 (64), 67 (56), 55 (70), 43 (100), 41 (91). – IR.: 2970 s, 2930 s, 2860 m, 2842 m, 1655 w, 1468 m, 1455 m, 1440 m, 1382 m, 1375 m, 1358 m, 1330 w, 1272 m, 1202 w, 1182 w, 1172 m, 1162 m, 1163 m, 1138 m, 1108 m, 1090 m (Schulter), 1084 s, 1044 m, 1028 w, 980 w, 970 w, 950 w, 920 w, 895 w, 880 w, 855 w. – NMR.: 0,98/s, C(8)–CH₃; 1,03/s, C(8)–CH₃; 1,10/d, C(4)–CH₃, $J = 7$; 1,18–2,4/m, C(5)–H₂ + C(6)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H₂ + C(11)–H₂; 3,44–3,76/m, stark strukturiert, C(4)–H; 3,66–4,06/*AB*-System, $\nu_A = 3,83$, $\nu_B = 3,87$, $\nu_4 - \nu_1 = 32$, $\nu_3 - \nu_2 = 2$, C(2)–H₂; strahlt man bei 3,60 ein, so wird das δ bei 1,10 in ein s übergeführt. Die Einstrahlung bei 1,10 vereinfacht das m bei 3,44–3,76 stark. – NMR. (C_5D_5N): 0,98/s, C(8)–CH₃; 1,0/s, C(8)–CH₃; 1,2/d, C(4)–CH₃, $J = 6$; 1,2–2,6/m, C(5)–H₂ + C(6)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H₂ + C(11)–H₂; 3,54–3,88/m, C(4)–H; 4,01/s, C(2)–H, $w_{1/2} = 2$; 4,82/s, C(2)–H, $w_{1/2} = 2$. – UV. (Pentan): oberhalb 230 leer.

Epoxidierung von 4. 600 mg (3,06 mmol) des Äthers **4** wurden zusammen mit 900 mg (4,92 mmol) 4-Nitroperbenzoesäure in Methylenchlorid gelöst, und das Reaktionsgut 16 Std. lang bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wurde die ausgefallene Nitrobenzoesäure abgetrennt, und die Reaktionslösung zuerst mit wässriger KJ-Lösung, dann mit ges. wässriger Natriumthiosulfatlösung und schliesslich mit wässriger Natriumcarbonat- sowie mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem weiteren Aufarbeiten fiel als Rohprodukt ein Öl an, das bei der Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Hexan/Äther 20:1) 160 mg Epoxid **5**, 230 mg Epoxid **6** und 90 mg eines Gemisches nicht identifizierter Produkte ergab. Bezogen auf die Edukteinwaage betrug die Ausbeute an **5** 25%, an **6** 35%. *1,7-Epoxy-4,8,8-trimethyl-3-oxabicyclo[5.4.0]undecan*. *Isomer 5*: farbloses Öl vom Sdp. 82°/0,1 Torr.

$C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,19 H 10,45%

MS.: $m/e = 210$ (noch sichtbar, $M^+/C_{13}H_{22}O_2$), 195 (13), 165 (14), 153 (23), 149 (14), 145 (10), 139 (24), 127 (13), 126 (100), 125 (37), 123 (23), 111 (43), 109 (27), 107 (10), 99 (27), 95 (30), 93 (11), 83 (37), 81 (20), 79 (11), 71 (11), 70 (20), 69 (43), 67 (27), 55 (40), 53 (17), 43 (60), 41 (98). – IR.: 2970 s, 2935 s, 2910 s (Schulter), 2870 s, 2850 m (Schulter), 1475 m, 1455 m, 1445 m, 1382 m, 1379 m, 1371 m, 1361 m, 1345 w, 1299 w, 1270 m, 1265 m, 1230 w, 1208 w, 1170 m, 1145 w, 1130 m, 1105 m, 1085 s, 1061 m, 1048 w, 1035 m, 1020 m, 1008 w, 975 w, 940 m, 925 m, 898 m, 880 m, 865 w, 845 w. – NMR.: 1,00/s, C(8)–CH₃; 1,10/s, C(8)–CH₃; 1,12/d, C(4)–CH₃, $J = 7$; 1,2–2,4/m, C(5)–H₂ + C(6)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H₂ + C(11)–H₂; 3,24–3,54/m, C(4)–H; 3,12–4,00/*AB*-System, $\nu_A = 3,26$, $\nu_B = 3,88$, $\nu_4 - \nu_1 = 78$, $\nu_3 - \nu_2 = 52$, C(2)–H₂; strahlt man bei 3,48 ein, so geht das δ bei 1,12 in ein s über. – UV. (Pentan): leer. *Isomer 6*: farbloses Öl vom Sdp. 88°/0,4 Torr.

$C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,03 H 10,40%

MS.: $m/e = 195$ (10, $M^+ - 15$), 165 (14), 153 (16), 149 (10), 139 (17), 126 (100), 125 (24), 123 (16), 111 (30), 109 (18), 107 (10), 99 (18), 95 (24), 93 (12), 83 (26), 81 (16), 79 (10), 69 (35), 67 (27), 55 (31), 53 (10), 43 (46), 41 (34). – IR.: 2970 s, 2930 s, 2910 s, (Schulter), 2870 s, 2845 m, 1460 m, 1438 m, 1418 w, 1385 m (Schulter), 1378 m, 1362 m, 1350 w, 1292 m, 1210 w, 1165 s, 1155 m (Schulter), 1138 m, 1109 s, 1100 m (Schulter), 1075 m, 1068 w, 1045 w, 1038 m, 1025 m, 1015 w, 965 w, 951 m, 941 m, 928 w, 905 w, 890 w (Schulter), 885 m, 875 w, 850 w. – NMR.:

⁴⁾ Allgemeine Vorschrift zur Oxydation mit Blei(IV)-acetat, vgl. [1].

1,00/s, C(8)—CH₃; 1,02/s, C(8)—CH₃; 1,09/d, C(4)—CH₃, $J = 6$; 1,16–2,20/m, C(5)—H₂ + C(6)—H₂ + C(9)—H₂ + C(10)—H₂ + C(11)—H₂; 3,24/Sextett, C(4)—H, $J = 5$ überlagert von *AB*-System von 3,28–3,84, C(2)—H₂, $\nu_A = 3,36$, $\nu_B = 3,65$, $\nu_4 - \nu_1 = 46$, $\nu_3 - \nu_2 = 18$; strahlt man bei 3,22 ein, so geht das *d* bei 1,09 in ein *s* über. Das Auftreten eines Sextetts bei 3,24 ist möglich, wenn C(5)—H₂ und C(4)—CH₃ gegenüber C(4)—H chemisch äquivalent erscheinen. Diese Situation ist bei einer *trans*-Lage des Epoxidsystems gegenüber der C(4)-Methylgruppe gegeben. Die Isomeren **5** und **6** lassen sich daher im getroffenen Sinne unterscheiden. Bei **5** liegen die C(4)-Methylgruppe und das Epoxidsystem *cis* zueinander, für C(4)—H wird ein *m* bei 3,24–3,54 erhalten. Die hier getroffene Zuordnung für **5** und **6** setzt jedoch voraus, dass bei beiden Verbindungen der Siebenring die gleiche Konformation aufweist.

Hydrierung von 4. 150 mg (0,91 mmol) Äther **4** wurden zusammen mit 20 mg 10proz. Pd/C in 5 ml Äthanol aufgenommen und das Gemisch 16 Std. lang unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgutes erhielt man 130 mg (88%) Alkohol **7**.

4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-yl)-butan-2-ol (7). Farbloses Öl vom Sdp. 90°/0,2 Torr. GC.: Säule II, Rt = 8 Min., T = 170°.

C₁₃H₂₆O Ber. C 78,72 H 13,21% Gef. C 78,71 H 13,22%

MS.: *m/e* = 198 (gerade noch sichtbar, M⁺/C₁₃H₂₆O), 180 (12), 165 (100), 138 (19), 124 (34), 123 (33), 110 (14), 109 (57), 96 (17), 95 (50), 83 (33), 82 (35), 81 (38), 71 (11), 70 (11), 69 (60), 68 (38), 67 (21), 57 (14), 56 (17), 55 (46), 45 (19), 43 (18), 41 (34). – IR.: 3630 m, 3480 w (br. bis 3360), 2950 s (Schulter), 2920 s, 2860 s, 2950 s (Schulter), 1475 m (Schulter), 1458 m, 1385 m, 1375 m, 1365 m, 1240 w, 1210 w, 1170 w, 1110 m, 1090 m, 1065 w, 1055 w, 1035 w, 971 w, 940 w, 925 w, 895 w, 885 w, 860 w. – NMR.: 0,76–1,0/Anhäufung von *s*, C(2')—CH₃ + C(6')—(CH₃)₂; 1,16/*d*, C(1)—H₂; 1,0–2,1/*m*, C(3)—H₂ + C(4)—H₂ + C(1')—H + C(2')—H + C(3')—H₂ + C(4')—H₂ + C(5')—H₂; 3,06/*s*, wird bei Zugabe von D₂O gelöscht, C(2)—OH; 3,46–3,82/*m*, C(2)—H. Strahlt man bei 3,63 ein, so geht das *d* bei 1,16 in ein *s* über. Den NMR.-Daten zufolge liegt bei **7** ein Gemisch von Diastereoisomeren vor. – UV. (Pentan): leer.

b) *Oxydation von Dihydro-β-jonon (8).* – 9 g (46 mmol) Alkohol **8** wurden bei völligem Umsatz mit 40 g (90 mmol) Blei(IV)-acetat während 24 Std. zur Reaktion gebracht und ein Rohprodukt erhalten, das bei der Säulenchromatographie über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Pentan/Äther 1:1:1) 6,58 g eines Äthergemisches und 3,29 g eines angereicherten Acetates ergab. Aus der Ätherfraktion, die sich säulenchromatographisch nicht weiter auftrennen liess, wurden gas-chromatographisch (Säule III, T = 145° bzw. Säule II, T = 160°) die Spiroäther **9** und **10** [8] sowie der Sechsringäther **11** nach mehrmaliger Rechromatographie in reiner Form isoliert. Die Zusammensetzung des Äthergemisches wurde wie folgt aus dem Gas-Chromatogramm bestimmt: 45% **9**, 28% **10** und 26% **11**. Die erneute Säulenchromatographie der Acetatfraktion über Kieselgel (zu 5% mit AgNO₃ beschichtet, Laufmittelgemisch: Hexan/Pentan/Äther 1:1:1) ergab 300 mg Dihydro-β-jonon (**13**) [19] und 1,6 g eines Diastereoisomerengemisches von **12**. Es wurde versucht, die Diastereoisomeren gas-chromatographisch zu trennen, doch beobachtete man bei der Säule II (T = 210°) wie auch bei der Säule III (T = 185°) Fragmentierung von **12** zum Spiroäther **9** wie auch in kleinen Mengen zum Sechsringäther **11**. Die Verteilung der Oxydationsprodukte lässt sich wie folgt abschätzen: 33% exocyclischer Spiroäther **9**, 20% Tetrahydrofuran **10** [8], 19% Sechsringäther **11**, 16% Acetat **12** und 3% Dihydro-β-jonon (**13**) [19].

2,10,10-Trimethyl-6-methyliden-1-oxa-spiro[4,5]decan (9). Farbloses Öl vom Sdp. 55–60°/0,4 Torr.

C₁₃H₂₂O Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,47% H 11,33%

MS.: *m/e* 194 (55, M⁺/C₁₃H₂₂O), 179 (8), 138 (27), 137 (21), 126 (12), 125 (100), 123 (12), 121 (12), 111 (16), 109 (15), 107 (10), 98 (18), 96 (10), 95 (25), 93 (10), 91 (10), 83 (12), 82 (10), 81 (17), 79 (11), 77 (10), 70 (10), 69 (80), 67 (16), 56 (10), 43 (39), 41 (46). – IR.: 3085 w, 2970 s, 2930 s, 2865 s, 1645 w, 1455 m, 1440 m, 1380 m, 1360 m, 1300 w, 1152 m, 1110 w, 1092 s, 1065 w, 1060 w, 1020 m, 965 m, 915 w, 900 s, 860 w. – NMR. (CDCl₃): 0,92/*s*, C(10)—(CH₃)₂; 1,25/*d*, C(2)—CH₃, $J = 6$; 1,2–2,5/*br m*, C(3)—H₂ + C(4)—H₂ + C(7)—H₂ + C(8)—H₂ + C(9)—H₂; 3,85–4,2/*br q*, C(2)—H; 4,68–4,76/*m*, C(6)=CH, $w_{1/2} = 6$; 4,85–4,92/*m*, C(6)=CH, $w_{1/2} = 4$. – UV. (Pentan): oberhalb 220 leer.

Hydrierung von 9. 210 mg (1,08 mmol) Spiroäther **9** wurden zusammen mit 30 mg 10proz. Pd/C in 5 ml Äthanol aufgenommen und das Gemisch über Nacht unter Wasserstoffatmosphäre

geführt. Nach dem Abfiltrieren des Reaktionsgutes über Celit und Einengen der Lösung (45°/80 Torr) trennte man das Rohprodukt gas-chromatographisch (Säule II, T = 170°) in drei Fraktionen auf: das Tetrahydrofuran **24** (50%), Tetrahydrojonol (**7**) (46%) und ein Gemisch unbekannter Produkte (4%).

2,6,6,10-Tetramethyl-1-oxa-spiro[4,5]decan (24). Farbloses Öl vom Sdp. 65°/0,5 Torr.

$C_{13}H_{24}O$ Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,62 H 12,26%

MS.: m/e = 196 (15, $M^+/C_{13}H_{24}O$), 181 (4), 165 (3), 153 (4), 140 (7), 139 (11), 126 (36), 125 (100), 112 (22), 111 (10), 95 (9), 85 (14), 83 (10), 82 (11), 70 (12), 69 (29), 55 (26), 43 (14), 41 (80). – IR.: 2970 s, 2930 s, 2865 s, 2855 s (Schulter), 1481 s, 1460 s, 1448 m, 1382 s, 1371 m (Schulter), 1361 m, 1352 w, 1345 w, 1330 w, 1302 m, 1191 m, 1175 w, 1151 m, 1139 m, 1125 m, 1088 s, 1059 m, 1040 w (Schulter), 1030 m, 1010 w, 1000 w, 980 m (Schulter), 971 s, 955 m, 931 w, 910 w, 905 w, 895 w, 880 m, 850 w. – NMR.: 0,81/s, C(6)–CH₃; 0,82/s, C(6)–CH₃; 0,88 und 0,94/zwei *d*, C(10)–CH₃, J = 6; 1,19/*d*, C(2)–CH₃, J = 6; 1,15–2,15/*m*, C(3)–H₂ + C(4)–H₂ + C(7)–H₂ + C(8)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H; 3,8–4,2/*m*, C(2)–H. Der NMR.-Analyse zufolge liegt **24** als Gemisch von Diastereoisomeren vor. – UV. (Pentan): leer.

1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (11). Farbloses Öl vom Sdp. 60°/0,4 Torr.

$C_{13}H_{22}O$ Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,42 H 11,48%

MS.: m/e = 194 (3, $M^+/C_{13}H_{22}O$), 179 (9), 139 (12), 138 (100), 123 (11), 109 (13), 96 (20), 83 (15), 82 (40), 55 (15), 54 (11), 53 (11), 43 (20), 41 (23). – IR.: 3045 w, 2985 s, 2935 s, 2890 s, 2870 s (Schulter), 2860 m (Schulter), 1485 m, 1460 m, 1440 m, 1388 s, 1380 m (Schulter), 1368 m, 1335 w, 1315 w, 1292 w, 1230 w, 1218 w, 1201 w, 1180 w, 1155 m, 1135 w, 1110 m, 1088 s, 1050 w, 1035 w, 1015 m, 1010 m, 995 m, 983 m, 965 w, 938 w, 925 w, 910 m, 890 m, 860 w. – NMR.: 0,87/s, C(7)–CH₃; 0,95/s, C(7)–CH₃; 1,23/*d*, C(3)–CH₃, J = 7; 1,4–1,5/singuletoides *m*, C(1)–CH₃, $w_{1/2}$ = 4; 1,04–1,78 und 1,78–2,3/*m*, C(4)–H₂ + C(8)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H₂; 3,74–4,2/*m*, C(3)–H; 5,12–5,34/*br m*, C(5)–H, $w_{1/2}$ = 10. – UV. (Pentan): oberhalb 220 leer.

6-Acetoxy-1,3,7,7-tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]decan (12). Farbloses Öl vom Sdp. 100°/0,3 Torr. – MS.: m/e = 254 (gerade noch sichtbar, $M^+/C_{15}H_{26}O_3$), 212 (17), 194 (16), 178 (8), 153 (10), 138 (11), 135 (12), 128 (12), 126 (47), 125 (23), 123 (12), 111 (11), 109 (26), 95 (12), 85 (19), 84 (9), 71 (10), 69 (25), 67 (9), 55 (21), 43 (100), 41 (32). – IR.: 2970 s, 2930 s, 2870 s, 1740 s, 1485 m, 1465 m, 1450 m, 1385 s, 1370 s, 1300 w, 1250 s, 1225 m, 1210 m, 1201 m, 1170 s, 1155 m, 1090 s, 1080 s, 1060 s, 1042 m, 1018 s, 990 m, 970 m, 945 m, 920 w, 905 w, 892 w, 882 w, 855 w. – NMR.: 0,86 und 0,88/zwei *s*, C(7)–CH₃; 0,98 und 1,07/zwei *s*, C(7)–CH₃; 1,22/*d*, C(3)–CH₃, J = 6; 1,40 und 1,44/zwei *s*, C(1)–CH₃; 1,94 und 1,95/zwei *s*, C(6)–OCOCH₃; 1,2–2,1 und 2,4–2,74/*m*, C(4)–H₂ + C(5)–H₂ + C(8)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H₂; 3,86–4,24/*m*, C(3)–H; strahlt man bei 4,04 ein, so geht das *d* bei 1,22 in ein *s* über. Die Integration über die Signale der Acetatprotonen zeigt, dass **12** als ein Gemisch von Diastereoisomeren im Verhältnis 2:3 vorliegt.

c) *Oxydation von 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanol (14) mit Blei(IV)-acetat*. – 1,84 g (10,13 mmol) Alkohol **14** wurden unter völligem Umsatz mit 15,8 g (35,7 mmol) Blei(IV)-acetat während 5 Std. zur Reaktion gebracht. Man erhielt als Rohprodukt ein öliges Produktgemisch, das gas-chromatographisch aufgetrennt wurde (Säule I, T = 192°). Die Produktverteilung wurde wie folgt (nach GC.) abgeschätzt: 30% Spiroverbindung **15**, 43% Sechsringäther **17** und 27% Acetat **18**.

10,10-Dimethyl-6-methyliden-1-oxa-spiro[4.5]decan (15). GC.: Säule I, Rt = 5,4 Min., T = 195°.

$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,96 H 11,18% Gef. C 80,04 H 11,21%

MS.: m/e 180 (33, $M^+/C_{12}H_{20}O$), 165 (7), 137 (13), 125 (10), 124 (30), 121 (9), 112 (10), 111 (10), 109 (10), 97 (16), 96 (11), 95 (14), 81 (11), 69 (40), 67 (10), 55 (16), 43 (15), 41 (26). – IR.: 3085 w, 2970 s, 2925 s, 2860 s, 2840 s, 1642 m, 1452 m, 1440 m, 1380 m, 1360 m, 1292 w, 1185 w, 1125 w, 1081 s, 1070 s, 1052 m, 1040 m, 995 w, 972 w, 952 w, 925 w, 900 s, 872 w. – NMR.: 0,87/s, C(10)–CH₃; 0,89/s, C(10)–CH₃; 1,1–2,5/*br m*, C(3)–H₂ + C(4)–H₂ + C(7)–H₂ + C(8)–H₂ + C(9)–H₂; 3,5–3,96/*br m*, C(2)–H₂; 4,62–4,70/*m*, C(6)=CH, $w_{1/2}$ = 6; 4,75–4,82/*m*, C(6)=CH, $w_{1/2}$ = 5. – UV. (Pentan): oberhalb 225 leer.

1,7,7-Trimethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (17). GC.: Säule I, Rt = 6,4 Min., T = 195°.

$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,96 H 11,18% Gef. C 80,03 H 11,23%

MS.: m/e 180 (0,5, $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$), 165 (1), 138 (1), 125 (9), 124 (100), 96 (27), 83 (14), 82 (12), 55 (9), 41 (12). - IR.: 3020 s, 2960 s, 2940 s, 2910 s, 2850 s, 1475 m, 1450 m, 1430 m, 1378 m, 1370 w, 1355 m, 1285 w, 1192 m, 1188 m, 1165 w, 1140 w, 1105 m, 1080 s, 1070 s, 1055 s, 1008 w, 995 w, 965 m, 955 m, 925 w, 882 w, 860 w, 830 w. - NMR.: 0,85/s, C(7)- CH_3 ; 0,91/s, C(7)- CH_3 ; 1,2-2,2/br m, C(4)- H_2 + C(8)- H_2 + C(9)- H_2 + C(10)- H_2 ; 1,65/m, C(1)- CH_3 , $w_{1/2} = 5$; 3,6-4,0/br m, C(3)- H_2 ; 5,1-5,3/m, C(5)-H, $w_{1/2} = 8$; die Methylgruppe an C(1) und die Methylengruppe an C(10) stehen in long-range-Kopplung mit dem olefinischen Proton an C(5). Strahlt man bei 5,18 ein, so wird diese Kopplung gelöscht. Entsprechend hierzu führt die Einstrahlung bei 1,65 (C(1)- CH_3) wie auch die Einstrahlung bei 1,46 (C(10)- H_2) zur Vereinfachung des m bei 5,2 (C(5)-H). Weiterhin kann die Kopplung zwischen C(3)- H_2 und C(4)- H_2 durch Einstrahlen bei 3,80 gelöscht werden. Strahlt man bei 2,00 (C(4)- H_2) ein, so wird das m bei 5,2 vereinfacht. - UV. (Pentan): oberhalb 220 leer.

6-Acetoxy-1,7,7-trimethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]decan (18). GC.: Säule I, Rt = 27,6 Min., T = 195°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ Ber. C 69,96 H 10,07% Gef. C 70,04 H 10,06%

MS.: m/e = 240 (3, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$), 225 (0,5), 197 (4), 180 (45), 165 (10), 137 (10), 125 (11), 124 (90), 112 (57), 111 (100), 109 (17), 98 (20), 97 (21), 96 (21), 95 (15), 85 (10), 84 (9), 82 (13), 81 (10), 71 (20), 69 (58), 60 (11), 55 (28), 45 (22), 43 (63), 41 (44). - IR.: 2980 s, 2920 s, 2860 s, 1730 s, 1475 m, 1455 m, 1385 m, 1362 s, 1300 w, 1245 s, 1235 s, 1215 w, 1195 w, 1160 s, 1140 m, 1105 w, 1090 m, 1069 s, 1030 m, 1012 m, 950 w, 935 w, 925 w, 915 w, 892 m, 860 m. - NMR.: 0,84/s, C(7)- CH_3 ; 1,02/s, C(7)- CH_3 ; 1,36/s, C(1)- CH_3 ; 1,94/s, C(6)- OCOCH_3 ; 1,2-2,1 und 2,4-2,7/m, C(4)- H_2 + C(5)- H_2 + C(8)- H_2 + C(9)- H_2 + C(10)- H_2 ; 3,7-4,1/br m, C(3)- H_2 .

Pyrolyseversuche. 10 mg (0,042 mmol) **18** wurden unter Argon zusammen mit 46 mg wasserfreiem Natriumcarbonat⁵⁾ im Glasrohr eingeschmolzen und 19 Std. lang im Ölbad auf 190° erhitzt. Man versetzte das hellbraune Reaktionsgut mit Wasser, gab bis zur Sättigung NaCl zu und arbeitete mit CCl_4 auf. Die eingeengte CCl_4 -Phase des Rohproduktes wies im IR.-Spektrum die für Acetat **18** typische Carbonylschwingung bei 1730 cm^{-1} nicht mehr auf. Der NMR.-Analyse zufolge lag ein Gemisch von **15** und **17** vor. Das Verhältnis der Integration über die Signale der Olefinprotonen zeigte, dass bei der Pyrolyse von **18** 60% Theaspiran **15** und 40% Sechsringäther **17** gebildet worden waren.

Führte man den gleichen Versuch während 2 Std. durch, so erhielt man ein Gemisch aus 66% Edukt und 33% Theaspiran **15**.

d) Oxydation von 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-ol (**20**). - 1,614 g (7,7 mmol) Alkohol **20** wurden während 16 Std. bei völligem Umsatz mit 10 g (22,5 mmol) Blei(IV)-acetat zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Pentan/Äther 1:1:1) aufgetrennt und bestand aus 1,22 g eines Äthergemisches, 0,41 g Acetat **23** und 0,36 g eines Gemisches unbekannter polarer Produkte. Aus der Mischfraktion der Äther wurden bei mehrfacher Rechromatographie gas-chromatographisch (Säule II, T = 130°) die Spiroäther **21** und **22** in reiner Form isoliert. Die Verteilung der Oxydationsprodukte wurde wie folgt abgeschätzt: 38% Spiroäther **21**, 18% Tetrahydrofuran **22**, 2% nicht identifizierter Äther ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$), 20% Diastereoisomerengemisch von **23** und 18% nicht identifizierte polare Produkte.

2,4,6,10,10-Pentamethyl-1-oxa-spiro[4.5]dec-6-en (**22**). GC.: Säule II, Rt = 15,4 Min., T = 150°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 81,02 H 11,72%

MS.: m/e = 208 (2, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$), 193 (2), 153 (23), 152 (100), 139 (11), 137 (18), 123 (17), 111 (15), 110 (31), 109 (13), 95 (29), 93 (10), 91 (15), 83 (33), 82 (92), 81 (11), 79 (13), 77 (13), 70 (20), 69 (21), 67 (17), 55 (47), 54 (23), 53 (23), 43 (59), 42 (13), 41 (81). - IR.: 3040 m, 2990 s, 2935 s, 2880 s, 2855 s, 1640 w, 1485 s, 1460 s, 1450 s (Schulter), 1440 m (Schulter), 1390 s, 1380 m (Schulter), 1370 s, 1360 w, 1348 w, 1338 m, 1280 w, 1210 m, 1182 m, 1150 s, 1138 m, 1120 s, 1101 s, 1090 m (Schulter), 1078 s, 1068 s (Schulter), 1058 s, 1042 s, 1028 m, 1018 s, 1009 s, 975 m, 960 m, 941 m, 918 m, 900 w, 872 m, 710 w, 660 w. - NMR.: 0,93/d, C(4)- CH_3 , J = 6; 0,97/s, C(10)-(CH₃)₂; 1,19 und 1,20/zwei d, C(2)- CH_3 , J = 6; 1,6-1,76/m, C(6)- CH_3 , $w_{1/2} = 8$; 1,12-2,72/m, C(3)- H_2 +

⁵⁾ Die Zugabe von Natriumcarbonat war zur Bindung der während der Reaktion freigesetzten Essigsäure notwendig.

C(4)—H + C(8)—H₂ + C(9)—H₂; 3,76–4,26/m, aufgespalten zu 8-Liniensystem ($J = 6$), C(2)—H; 5,20–5,43/singulettoides m , C(7)—H, $w_{1/2} = 8$; strahlt man bei 4,01 ein, so gehen die d bei 1,19 und 1,20 in ein br s über mit $w_{1/2} = 4$. Der NMR.-Analyse zufolge liegt ein Diastereoisomerenmisch von **22** vor. – UV. (Pentan): oberhalb 220 leer.

2,4,10,10-Tetramethyl-6-methyliden-1-oxa-spiro[4.5]decan (**21**). GC.: Säule II, Rt = 17,6 Min., T = 150°. C₁₄H₂₄O Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,86 H 11,71%

MS.: $m/e = 208$ (35, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$), 193 (7), 152 (23), 151 (18), 140 (10), 139 (88), 125 (12), 123 (10), 109 (14), 95 (23), 93 (10), 91 (10), 83 (12), 82 (12), 81 (16), 79 (12), 77 (11), 70 (21), 69 (100), 67 (17), 56 (10), 55 (62), 53 (20), 43 (62), 42 (11), 41 (75). – IR.: 3100 w, 2980 s, 2935 s, 2915 s (Schulter), 2875 s, 2855 s (Schulter), 1635 m, 1480 m, 1460 s, 1445 s, 1385 s, 1375 s (Schulter), 1362 m, 1330 w, 1315 w, 1205 w, 1175 w, 1145 m, 1130 m, 1110 s, 1085 m, 1070 s, 1055 s, 1025 s, 996 m, 980 w, 965 m, 960 w (Schulter), 940 m, 920 w, 905 s, 895 w, 865 m. – NMR.: 0,88/s, C(10)—CH₃; 0,96/s, C(10)—CH₂; 1,07/d, C(4)—CH₃, $J = 6$; 1,24/d, C(2)—CH₃, $J = 6$; 1,15–2,74/m, C(3)—H₂ + C(4)—H + C(7)—H₂ + C(8)—H₂ + C(9)—H₂; 3,9–4,13/stark strukturiertes m , C(2)—H; 4,78–4,88/m, C(6)=CH, $w_{1/2} = 6$; 5,02–5,10/m, C(6)=CH, $w_{1/2} = 5$; strahlt man bei 3,97 ein, so wird das d bei 1,24 in ein s übergeführt. – UV. (Pentan): Endabsorption bis 220.

6-Acetoxy-1,3,5,7,7-pentamethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]decan (**23**). Farbloses Öl vom Sdp. 85°/0,1 Torr destilliert unter teilweiser Zersetzung. – MS.: $m/e = 268$ (9, $M^+/\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$), 225 (5), 208 (14), 197 (3), 193 (5), 152 (25), 149 (10), 142 (12), 140 (28), 139 (20), 137 (11), 123 (12), 121 (10), 109 (15), 107 (10), 99 (11), 95 (16), 93 (10), 83 (10), 82 (12), 81 (11), 79 (10), 70 (12), 69 (51), 67 (11), 56 (9), 55 (28), 53 (11), 43 (100), 41 (33). – IR.: 2980 s, 2950 s, 2880 m, 1740 s, 1485 m, 1465 m, 1452 m, 1390 m, 1379 s, 1372 s, 1256 s, 1225 m, 1210 m, 1180 s, 1165 m, 1152 w, 1125 m, 1080 m, 1068 s, 1030 s, 1015 m, 990 w, 980 w, 969 w, 938 w, 905 w, 882 w. – NMR.: 0,93–1,34/Anhäufung von s , C(3)—CH₃ + C(5)—CH₃ + C(7)—(CH₂)₂; 1,55 und 1,57/zwei s , vermutlich C(1)—CH₃; 1,2–2,84/m, C(4)—H₂ + C(5)—H + C(8)—H₂ + C(9)—H₂ + C(10)—H₂; 1,96/s, C(6)—OCOCH₃; 3,77–4,12/stark strukturiertes m , C(3)—H; der NMR.-Analyse zufolge liegt ein Gemisch von Diastereoisomeren von **23** vor.

e) Oxydation von 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan-1-ol (**25**). – 986 mg (5,03 mmol) Alkohol **25** wurden während 5 Std. bei völligem Umsatz mit 15 g (33,8 mmol) Blei(IV)-acetat zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt, ein rotbraunes Öl, wurde über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Hexan/Pentan/Äther 1:1:1) chromatographiert und 638 mg (66%) Tetrahydrofuran **26**, 183 mg (19%) Acetat **29**, 19 mg (2%) Tetrahydrofuranacetat **27**, 19 mg (2%) Aldehyd **28**, sowie 105 mg (11%) eines Gemisches nicht identifizierter Produkte isoliert.

2-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-1-oxa-cyclopentan (**26**). Farbloses Öl vom Sdp. 61°/0,06 Torr. C₁₃H₂₂O Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,44 H 11,43%

MS.: $m/e = 194$ (66, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$), 179 (84), 161 (13), 151 (18), 149 (10), 138 (19), 137 (97), 135 (23), 133 (17), 125 (18), 124 (100), 123 (37), 121 (16), 119 (28), 112 (13), 111 (75), 110 (14), 109 (39), 107 (37), 105 (36), 97 (17), 96 (39), 95 (43), 94 (15), 93 (52), 91 (43), 83 (13), 81 (53), 79 (41), 77 (25), 71 (76), 69 (24), 67 (40), 65 (12), 55 (38), 53 (19), 43 (43), 41 (78). – IR.: 2960 s, 2930 s, 2905 s, 2865 s, 2850 s (Schulter), 2830 s, 1475 m (Schulter), 1455 m, 1430 m, 1395 w, 1375 m, 1361 m, 1355 m, 1350 w (Schulter), 1335 w, 1285 w, 1262 w, 1198 w, 1170 w, 1138 w, 1120 w, 1095 w, 1055 s, 1022 m, 980 w (Schulter), 970 w (Schulter), 960 m, 940 w (Schulter), 911 m, 882 w, 860 w. – NMR.: 0,99/s, C(6')—CH₃; 1,10/s, C(6')—CH₃; 1,24–2,14/m, C(3)—H₂ + C(4)—H₂ + C(3')—H₂ + C(4')—H₂ + C(5')—H₂; 1,64/s, C(2')—CH₃; 3,40–3,68 und 3,82–4,28/m, C(2)—H + C(5)—H₂. – UV. (Pentan): oberhalb 225 leer.

Hydrierung von **26**. 49 mg (0,26 mmol) Tetrahydrofuran **26** wurden zusammen mit 10 mg 10proz. Pd/C in 5 ml Äthanol aufgenommen, und das Gemisch 22 Std. unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Man filtrierte das Reaktionsgut über Celit und destillierte das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Als Rückstand fielen 48,7 mg (97%) Alkohol **30** an. Dieser war identisch mit dem Reaktionsprodukt, das man unter den gleichen Bedingungen aus der Hydrierung von 41,5 mg (0,21 mmol) **25** bei einer Ausbeute von 38 mg **30** (91%) erhalten hatte.

4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-yl)-butan-1-ol (**30**). Farbloses Öl vom Sdp. 90°/0,07 Torr.

C₁₃H₂₆O Ber. C 78,73 H 13,21% Gef. C 78,62 H 13,11%

MS.: $m/e = 198$ (7, $M^+/C_{13}H_{26}O$), 183 (5), 180 (3), 165 (5), 152 (9), 137 (9), 126 (19), 125 (12), 124 (10), 123 (14), 113 (9), 111 (16), 110 (20), 109 (39), 97 (23), 95 (50), 94 (37), 83 (48), 82 (48), 81 (41), 71 (10), 70 (28), 69 (100), 68 (32), 57 (25), 56 (39), 55 (46), 43 (23), 41 (62). - IR.: 3640 m, 3330 m (br.), 2930 s, 2860 s, 1470 m, 1458 m, 1448 m, 1382 m, 1372 m, 1365 m, 1208 w, 1125 w, 1055 m, 1020 m, 990 w, 970 w, 945 w, 925 w, 910 w, 845 w. - NMR.: 0,79-0,98/m, stark strukturiert, eine Anhäufung von s, C(2')-CH₃ + C(6')-(CH₃)₂; 1,1-2,1/m, C(2)-H₂ + C(3)-H₂ + C(4)-H₂ + C(1')-H + C(2')-H + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 2,34/s, wird bei Zugabe von D₂O gelöscht, C(1)-OH; 3,56/t, C(1)-H₂, $J = 7$; der Alkohol **30** liegt der NMR.-Analyse zufolge als Gemisch von Diastereoisomeren vor. - UV. (Pentan): leer.

2-(3'-Acetoxy-2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-1-oxa-cyclopentan (**27**). Farbloses Öl vom Sdp. 105°/0,06 Torr.

C₁₅H₂₄O₃ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,13 H 9,51%

MS.: $m/e = 252$ (3, $M^+/C_{15}H_{24}O_3$), 210 (42), 193 (19), 192 (60), 177 (63), 149 (29), 147 (22), 139 (23), 137 (27), 136 (14), 135 (24), 133 (15), 124 (10), 121 (21), 119 (15), 111 (35), 109 (15), 108 (12), 107 (26), 105 (25), 95 (12), 93 (23), 91 (25), 81 (13), 79 (19), 77 (14), 71 (100), 69 (11), 67 (14), 55 (16), 43 (62), 41 (29). - IR.: 2958 s, 2938 s, 2900 s (Schulter), 2862 s, 1736 s, 1465 m, 1450 m, 1438 m (Schulter), 1370 s, 1341 w, 1235 s, 1171 m, 1145 m, 1055 s, 1020 s (Schulter), 1010 s, 991 m, 960 s, 925 w (Schulter), 918 w, 908 w, 868 m. - NMR.: 1,04/s, C(6')-CH₃; 1,10/s, C(6')-CH₃; 1,64/s, C(2')-CH₃; 1,25-2,20/m, C(4')-H₂ + C(5')-H₂ + C(3)-H₂ + C(4)-H₂; 2,03/s, C(3')-OCOCH₃; 3,42-3,72 und 3,84-4,36/m, C(2)-H + C(5)-H₂; 5,03/t, C(3')-H, $J = 4$. - UV. (Pentan): oberhalb 220 leer.

2-(3'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-1-oxa-cyclopentan (**31**). 137 mg (3,61 mmol) LiAlH₄ wurden in 50 ml abs. äther vorgelegt und mit der Lösung von 41,3 mg (0,164 mmol) des Acetates **27** in 5 ml abs. äther versetzt. Man kochte das Reaktionsgut 1 Std. unter Rückfluss und hydrolysierte mit 5 ml einer ges. wässerigen Ammoniumsulfatlösung. Nach dem Aufarbeiten fielen 33,4 mg (98%) farbloser, kristalliner Alkohol **31** an (Smp.: 68-73°; Sdp.: 105°/0,08 Torr).

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,15 H 10,58%

MS.: $m/e = 210$ (18, $M^+/C_{13}H_{22}O_2$), 195 (8), 192 (23), 181 (13), 177 (33), 163 (10), 154 (16), 151 (11), 149 (23), 140 (10), 139 (31), 137 (20), 135 (18), 133 (10), 125 (16), 123 (22), 121 (29), 119 (16), 112 (13), 111 (100), 110 (11), 109 (39), 108 (10), 107 (38), 105 (31), 97 (23), 95 (35), 93 (37), 91 (35), 87 (22), 84 (11), 83 (15), 81 (30), 79 (35), 77 (22), 71 (100), 69 (28), 67 (27), 55 (34), 43 (67), 41 (35). - IR.: 3620 w, 3450 w (br.), 2960 s, 2930 s, 2862 s, 1465 m, 1435 m (Schulter), 1362 m, 1195 w, 1170 w, 1140 w, 1055 s, 1025 s, 1010 m (Schulter), 990 m, 958 m, 910 w, 890 w, 870 w. - NMR.: 1,02/s, C(6')-CH₃; 1,07/s, C(6')-CH₃; 1,2-2,18/m, C(3)-H₂ + C(4)-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,78/s, C(2')-CH₃; 2,4/br s, wird bei Zugabe von D₂O gelöscht, C(3')-OH; 3,44-4,32/m, C(2)-H + C(5)-H₂; 3,78/t, C(3')-H, $J = 4$. - UV. (Pentan): oberhalb 225 leer.

4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butanal (**28**). Farbloses Öl vom Sdp. 94°/0,04 Torr.

C₁₃H₂₂O Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,10 H 11,45%

MS.: $m/e = 194$ (31, $M^+/C_{13}H_{22}O$), 179 (31), 176 (11), 162 (10), 161 (80), 150 (16), 138 (16), 135 (45), 133 (25), 124 (13), 123 (100), 121 (26), 119 (41), 111 (27), 109 (25), 108 (11), 107 (59), 105 (65), 97 (13), 96 (14), 95 (86), 94 (32), 93 (50), 91 (37), 82 (16), 81 (91), 79 (54), 77 (21), 71 (11), 69 (31), 67 (45), 65 (11), 57 (11), 55 (52), 53 (21), 43 (27), 41 (81). - IR.: 2960 s, 2930 s, 2910 s, 2870 s, 2855 s (Schulter), 2835 m, 2720 m, 1732 m, 1472 m, 1458 m, 1410 m, 1385 m, 1380 m, 1361 m, 1285 w, 1202 w, 1178 w, 1118 m, 1095 m, 1042 w, 1005 w, 970 w, 938 w, 925 w, 885 w, 860 w. - NMR.: 1,05/s, C(6')-(CH₃)₂; 1,20-2,12/m, C(3)-H₂ + C(4)-H₂ + C(3')-H₂ + C(4')-H₂ + C(5')-H₂; 1,61/s, C(2')-CH₃; 2,30-2,50/triplettoides m, C(2)-H₂; 9,64-9,72/m, C(1)-H, $w_{1/2} = 4$. - UV. (Pentan): 294 (27).

Der Aldehyd **28** wurde in identischer Form bei der Oxydation von **25** mit CrO₃/Pyridin nach dem Verfahren von Ratcliffe [10] erhalten.

Für die wertvolle Mithilfe bei der Darstellung von Ausgangsverbindungen danken wir Herrn K. Job.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*) aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte unter der Leitung von Herrn PD Dr. *J. Seibl*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Ehrenfreund, M. P. Zink & H. R. Wolf*, *Helv. 57*, 1098 (1974).
- [2] *M. P. Zink & H. R. Wolf*, *Chimia 28*, 23 (1974).
- [3] *J. Bricout, R. Viani, F. Müggler-Chavan, J. P. Marion, D. Reymond & R. H. Egli*, *Helv. 50*, 1517 (1967).
- [4] *M. L. Mihailović & Ž. Čeković*, *Synthesis 1970*, 209.
- [5] *M. L. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović & S. Djokić-Mazinjanin*, *Helv. 56*, 3058 (1973).
- [6] *Y. Nakatani & T. Yamanishi*, *Tetrahedron Letters 1969*, 1995.
- [7] *C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Palluy & M. Stoll*, *Helv. 44*, 598 (1961).
- [8] *M. Winter & P. Enggist*, *Helv. 54*, 1891 (1971).
- [9] *Y. R. Naves & P. Ardizio*, *Helv. 32*, 206 (1949).
- [10] *R. Ratcliffe & R. Rodehorst*, *J. org. Chemistry 35*, 4000 (1970).
- [11] *M. L. Mihailović & R. E. Partch*, in «Selective Organic Transformations», Vol. 2, S. 97 ff., herausgegeben von D. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York–London 1972.
- [12] *R. Criegee*, in «Oxidation in Organic Chemistry», Teil A, S. 277 ff., herausgegeben von K. B. Wiberg, Academic Press, New York–London 1965.
- [13] *S. Moon & L. Haynes*, *J. org. Chemistry 31*, 3067 (1966).
- [14] *E. S. Gould*, in «Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie», S. 598, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [15] *B. R. von Warburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv. 56*, 1948 (1973).
- [16] *G. Ohloff & S. Mignat*, *Liebigs Ann. Chemie 652*, 115 (1962).
- [17] *A. J. Vogel*, in «Practical Organic Chemistry», Longmans 1966, S. 191.
- [18] *M. Mousseron-Canel & J. C. Mani*, *Bull. Soc. chim. France 1966*, 3285.
- [19] *L. C. King*, *J. Amer. chem. Soc. 66*, 894 (1944).
- [20] *R. T. Arnold, K. Murai & R. M. Dodson*, *J. Amer. chem. Soc. 72*, 4193 (1950).

123. Use of Dimethylsilyl Ethers for Characterizing Primary Aliphatic Alcohols:

A Comparison of Mass Spectrometric Fragmentation of Di- and Trimethylsilyl Derivatives

by **Wilhelm J. Richter**

Ciba-Geigy AG, 4002 Basle, Switzerland

and **Don H. Hunnemann**

Varian MAT GmbH, 28 Bremen 10, Germany

(2. IV. 74)

Summary. Mass spectral fragmentation patterns of dimethylsilyl (DMS) ethers of primary unbranched, branched, and secondary unbranched aliphatic alcohols in the C₅ to C₁₀ range are compared with those of the corresponding trimethylsilyl (TMS) derivatives. Unlike their TMS analogues, DMS ethers of primary alcohols exhibit pronounced rupture of the C–C bond adjacent to the oxygen atom within the alkyl moiety (loss of an alkyl radical R) in marked preference to